

POLYSTYRENE-BASED RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN IMPACT AND HEAT RESISTANCE

Patent number: JP4279646
Publication date: 1992-10-05
Inventor: MATSUMOTO YOSHIJI; others: 02
Applicant: MITSUBISHI RAYON CO LTD
Classification:
- **International:** C08L25/00; C08L51/04
- **European:**
Application number: JP19910065365 19910307
Priority number(s):

Abstract of JP4279646

PURPOSE: To obtain a polystyrene-based resin composition, excellent in heat and impact resistances and having a syndiotactic structure.

CONSTITUTION: A resin composition is composed of (A) 97-60 pts.wt. polystyrene-based resin having a syndiotactic structure and (B) 3-40 pts.wt. graft copolymer prepared by carrying out emulsion polymerization of 1-20wt.% acrylic monomer, 1-60wt.% aromatic vinylic monomer and 0-20wt.% copolymerizable vinylic monomer in the presence of 40-80wt.% (expressed in terms of solid content) diene-based rubber polymer latex containing ≥ 50 wt.% diene-based rubber polymer latex having $\geq 0.3\mu\text{m}$ average particle diameter.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-279646

(43) 公開日 平成4年(1992)10月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/00	L D W	9166-4 J		
51/04	L K Y	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-65365

(22) 出願日 平成3年(1991)3月7日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 松 本 好 二

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 毛 利 正 朗

神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱
レイヨン株式会社東京研究所内

(72) 発明者 伊 藤 宏

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(74) 代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性、耐熱性に優れたポリスチレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、耐衝撃性にすぐれたシンジオタクチック構造のポリスチレン系樹脂組成物を得る。

【構成】 (A) シンジオタクチック構造のポリスチレン系樹脂97~60重量部と、(B) 平均粒子径が0.3 μ m以上のジエン系ゴム重合体ラテックスを50重量%以上含むジエン系ゴム重合体ラテックス40~80重量% (固形分換算) の存在下に、アクリル系単量体1~20重量%、芳香族ビニル系単量体1~60重量%及び共重合可能なビニル系単量体0~20重量%を乳化重合して得られたグラフト共重合体3~40重量部とよりなる樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シンジオタクチック構造のポリスチレン系樹脂97～60重量部と、(B) 重量平均粒子径が0.3 μ m以上のジエン系ゴム重合体を50重量%以上含むジエン系ゴム重合体ラテックス40～80重量% (固形分換算) の存在下に、アクリル系単量体1～20重量%、芳香族ビニル系単量体1～60重量%及び共重合可能なビニル系単量体0～20重量%を乳化グラフト重合して得られたグラフト共重合体3～40重量部 [(A) と (B) との合計量100重量部] からなる耐

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐衝撃性を改質したポリスチレン系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは耐熱性が高く、且つ耐衝撃性にすぐれたシンジオタクチック構造のポリスチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 シンジオタクチック構造を有するポリスチレンを用いて耐熱性に優れた熱可塑性樹脂を提供する方法が特開昭62-257950号公報に開示されている。また、特開昭63-268711号公報にはシンジオタクチックポリスチレンの成形性を改良する方法が開示されている。しかしながら、このシンジオタクチック構造のポリスチレンは、耐衝撃性に劣るため、実用的には限られた分野にしか利用できない難点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、耐熱性に優れ、かつ耐衝撃性にも優れたシンジオタクチック構造のポリスチレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、(A) シンジオタクチック構造のポリスチレン系樹脂97～60重量部と、(B) 重量平均粒子径が0.3 μ m以上のジエン系ゴム重合体を50重量%以上含むジエン系ゴム重合体ラテックス40～80重量% (固形分換算) の存在下に、アクリル系単量体1～20重量%、芳香族ビニル系単量体1～60重量%及び共重合可能なビニル系単量体0～20重量%を乳化グラフト重合して得られたグラフト共重合体3～40重量部 [(A) と (B) との合計量100重量部] からなる耐衝撃性、耐熱性に優れたポリスチレン系樹脂組成物である。

【0005】 本発明の組成物 (A) 成分のポリスチレン系樹脂は、シンジオタクチック構造、すなわち、炭素-炭素結合からなる主鎖に対し、側鎖のフェニル基或いは置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものである。ポリスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリ (アルキルスチレン)、ポリ (ハロゲン化スチレン) ポリ (アルコキシスチレン)、ポリ (安息

2

香酸エステルスチレン) 及びこれらの混合物、或いはこれらを主成分とする共重合体などが用いられる。なお、ポリ (アルキルスチレン) としては、ポリ (メチルスチレン)、ポリ (エチルスチレン)、ポリ (イソプロピルスチレン)、ポリ (ターシャリーブチルスチレン) などがあり、ポリ (ハロゲン化スチレン) としては、ポリ (クロロスチレン)、ポリ (ブロモスチレン) などがある。またポリ (アルコキシスチレン) としては、ポリ (メトキシスチレン)、ポリ (エトキシスチレン) などがある。

【0006】 次に本発明の組成物の (B) 成分について説明する。(B) 成分のグラフト共重合体は、耐衝撃性改良の目的で用いられる。このグラフト共重合体の調製に使用するジエン系ゴム重合体ラテックスは、重量平均粒子径が0.3 μ m以上の「大粒径」のジエン系ゴム重合体ラテックスを50重量%以上、好ましくは70重量%以上 (固形分換算) 含むジエン系ゴム重合体ラテックスである。

【0007】 上記の「大粒径」のジエン系ゴム重合体ラテックスは、その重量平均粒子径が0.3 μ m未満の場合には、最終的に得られる樹脂組成物の衝撃強度を十分に高めることができない。また、この「大粒径」のジエン系ゴム重合体ラテックスの、ジエン系ゴム重合体ラテックス中に占める割合が、50重量%未満では、「大粒径」ゴムラテックスを使用する効果が薄れ、0.3 μ m未満のジエン系ゴム重合体ラテックスを単独で利用した場合と同じく、衝撃強度が低い樹脂組成物しか得られない。

【0008】 上記ジエン系ゴム重合体としては、ポリブタジエン重合体、或いはブタジエンを主成分とするブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリル酸ブチル共重合体等が用いられる。最も一般的には、ポリブタジエン重合体或いはブタジエン-スチレン共重合体 が用いられる。これらのジエン系ゴム重合体ラテックスの重量平均粒子径は、ラテックスの電子顕微鏡写真から測定するか、或いは光散乱法などにより測定できる。これらの測定方法については、室井宗一著「高分子ラテックスの化学」

(昭和45年5月5日株式会社高分子刊行会発行、) に詳説されている。

【0009】 本発明の組成物の (B) 成分のグラフト共重合体は、上記のジエン系ゴム重合体ラテックスの存在下にアクリル系単量体及び芳香族ビニル系単量体を乳化グラフト重合することにより得られたものである。この際に他の共重合可能なビニル系単量体を併用しても良い。

【0010】 ここで用いられるアクリル系単量体としては、アルキル基の炭素数が1～4個のものが好ましく、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタク

リル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル及びメタクリル酸ターシャリブチル等が挙げられ、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

【0011】また、芳香族ビニル化合物としては、スチレンが代表に挙げられるが、その他に、 α -置換スチレン、核置換スチレン及びその誘導体、例えば α -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等を用いても良い。

【0012】また、共重合可能なビニル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 1 -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸 2 -エチルヘキシル、アクリル酸 n -オクチル等のアクリル酸アルキルエステルやアクリロニトリル等を用いることができる。

【0013】グラフト共重合体に占めるジエン系ゴム重合体の割合は、固形分に換算して $40 \sim 80$ 重量%であることが好ましい。この割合が 80 重量%を上廻る場合には、最終の樹脂組成物の混合性が著しく低下し、いわゆるブツ、フィッシュアイ等の表面外観を悪化させる問題が生じ、また、反対に 40 重量%未満では、樹脂組成物の耐衝撃性改良効果が少なく、いずれの場合も好ましくない。

【0014】乳化グラフト重合に供するアクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体及び共重合可能なビニル系単量体の割合は、得られたグラフト共重合体の、その後の工程で混合されるシンジオタクチックポリスチレン系樹脂との親和性の点から、アクリル系単量体 $1 \sim 20$ 重量%、芳香族ビニル系単量体 $1 \sim 60$ 重量%、共重合可能なビニル系単量体 $0 \sim 20$ 重量%の割合が好ましく、更に好ましくは、アクリル系単量体 $5 \sim 20$ 重量%、芳香族ビニル系単量体 $5 \sim 40$ 重量%、共重合可能なビニル系単量体 $0 \sim 20$ 重量%である。

【0015】本発明組成物において、耐衝撃性改質剤として用いられる成分 (B) のグラフト共重合体は、通常の乳化グラフト重合法で製造するのが好ましい。この乳化グラフト重合において、乳化剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤、またポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤、更にアルキルアミン塩等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤は単独で又は併用して使用することができる。また乳化剤の種類により、重合系の pH がアルカリ側となる時は、アクリル酸アルキルエステルの加水分解を防止するため、適当な pH 調節剤を使用することもできる。

【0016】重合開始剤としては、通常重合開始剤として用いられている過硫酸塩などの無機開始剤、又は有機

過氧化物、アゾ化合物等を単独で用いるか、或いは上記化合物と亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等とを組合わせ、レドックス系開始剤として用いることもできる。重合開始剤として好ましい過硫酸塩は、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等である。好ましい有機過氧化物としては、 t -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等がある。

【0017】グラフト共重合体の分子量、及びグラフト率を調節するために、連鎖移動剤又は架橋剤を使用してもよく、連鎖移動剤としては炭素数 $5 \sim 20$ のアルキルメルカプタン等が使用でき、架橋剤としては、ジビニルベンゼン、 $1, 3$ -ブチレンジグリコールジメタクリレートなどの多官能性モノマーが使用できる。

【0018】乳化グラフト重合は、重合開始剤の分解温度以上の温度にて、通常の乳化重合条件下で行う。この重合の際に、各段階いずれの重合についても、各単量体又は単量体の混合物の全量を一度に、或いは全量又は一部を連続的に添加しながら行うことができる。ただし、重合の安定性、重合反応熱の除去等の点からは全量又は一部を添加しながら重合を行うことが好ましい。得られたグラフト共重合体のラテックスは、通常、塩析或いは酸析凝固し、濾過、水洗し粉末状で回収するか、或いは噴霧乾燥、凍結乾燥等を行い、粉末状にして回収することができる。

【0019】本発明において、耐衝撃性改質剤として用いられる成分 (B) のグラフト共重合体と成分 (B) のシンジオタクチックポリスチレン系樹脂との配合は、好ましくは、粉末状で、例えばリボンブレンダー、ヘンシェルミキサー等により均一に行い、引き続いて、公知の混練機、例えばミキシングロール、バンパリーミキサーで混練し、押出機及び射出成形機等によって成形加工する。

【0020】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて、公知の安定剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、剥離剤、離型剤、着色剤、難燃剤等を添加含有してもよい。本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、家庭用品、電気製品、自動車用材料或いは各種の機械部品材料として有利に使用することができる。

【0021】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により、限定されるものではない。なお、実施例中、%及び部は、それぞれ重量%及び重量部を意味する。

【0022】実施例1 (本発明例C)

(1) ブタジエン重合体 (A-1) ラテックスの合成。

$1, 3$ -ブタジエン 100 部、ラウリン酸ソーダ 4 部、 n -ラウリルメルカプタン 0.5 部、過硫酸カリウム 0.4 部及び脱イオン水 180 部の混合物を、窒素置換

5

6

を行なったオートクレーブ中に仕込み、攪拌しながら6
0℃で50時間重合させてゴムラテックス（平均粒子径*

*0.09μm）を得た。

【0023】（2）肥大化用ラテックス（B）の合成。

エチルアクリレート

80 部

メタクリル酸

20 部

過硫酸カリウム

0.5部

ノンサルTK-1（日本油脂KK製、半硬化牛脂カリ石ケン）

2.0部

ラビゾール80（日本油脂KK製、ソディウムオクチルスルホ
サクシネート）

1.0部

水

200 部

上記成分を70℃で4時間重合させ、pH6.2のエマ
ルジョンラテックスを得た。

で凝固させ、温水で洗浄し、乾燥してグラフト共重合体
（G-1）を得た。

【0024】（3）肥大化ラテックス（A-2）の合
成。

【0027】（6）シンジオタクチックポリスチレンの
合成。

前記ブタジエン重合体ラテックス（A-1）100部
（固形分）を攪拌機を備えた反応釜に入れ、それに前記
肥大化用ラテックス（B）2.0部（固形分）を攪拌し
ながら10秒間で添加し、肥大化ラテックス（A-2）
を得た。この肥大化ラテックスは、重量平均粒子径0.
5μmの「大粒径」ラテックスであった。

反応器に、

スチレン 4.5mol/l

Ti(OBu)₄ 1.4×10⁻⁴mol/l

メチルアルモキサン 1.4×10⁻¹mol/l

溶媒としてトルエンを用い、全容積を5リットルとして
50℃で7時間重合した。重合後、生成ポリマーをメタ
ノールで沈澱させ、メタノールによる洗浄、濾過の後、
乾燥した。重合収率は15%であった。次に生成ポリマ
ーをメチルエチルケトンを用い抽出し、94.2%の不
溶部を得た。この重合体は重量平均分子量が275,0
00、数平均分子量が56,000であり、融点は27
0℃、核磁気共鳴による分析から求めたシンジオタクテ
ィシティーは95%であった。

【0025】（4）混合ゴムラテックス（A-3）の製
造。

【0028】（7）熱可塑性樹脂組成物の製造。

前記工程（1）及び（3）で得られた小粒径ゴムラテッ
クス（A-1）と大粒径ゴムラテックス（A-2）とを
20/80の重量比で室温にて均一に混合し、混合ゴム
ラテックス（A-3）を得た。この混合ゴムラテックス
（A-3）について、重量平均粒子径及び粒子径0.3
μm以上のゴムの重量比を測定した。この測定は、光散
乱法（大塚電子（株）製ダイナミック光散乱光度計DL
S-700）により、そしてゴムラテックスを四酸化オ
スミウム水溶液にて処理し、透過型電子顕微鏡（日本電
子（株）製JEM-100S）写真により、個々に測定
した。いずれの方法においても重量平均粒子径はよく一
致していることが確認された。光散乱法による測定結果
を第1表の本発明例Cの欄に示す。

前記工程（5）で得られたグラフト共重合体（G-1）
と前工程（6）で得られたシンジオタクチックポリスチ
レンとを25/75の重量比でミキサーを用いて充分混
合し、25mmφベント付押出器を用い280℃で熔融
混練しペレット化した。このペレットを真空乾燥後、射
出成形し（三城精器（株）製SAV-60、射出圧40
Kg/cm²、金型温度60℃）、得られた成形品の耐
衝撃性及び耐熱性を測定した。その結果を下記の第1表
の本発明例Cの欄に示す。なお、耐衝撃性はノッチ付ア
イゾッドインパクトをASTM-D-256の規格によ
り、また、耐熱性はピッカート軟化温度をVDE法に基
づき5Kg荷重にて測定した。

【0026】（5）グラフト共重合体（G-1）の合
成。

【0029】実施例2（本発明例A、B、D）

前記工程（4）で得られた混合ゴムラテックス（A-
3）を60部（固形分換算）、還元剤としてロンガリッ
トを0.15部仕込み、内温を70℃に保って、キュー
メンハイドロパーオキサイド（以下CHPと略称する）
0.04部を加えたメタクリル酸メチル8部とアクリル
酸エチル2部との混合液を1時間で連続滴下し、更に1
時間保持した。その後、第2段として、スチレン25部
にCHPを0.1部混合したものを1時間で連続滴下
し、更に2時間保持した。次いで、第3段として、メタ
クリル酸メチル4部、アクリル酸エチル1部及びCHP
0.02部からなる混合液を15分で滴下し、更に1時
間保持して重合を終了させた。得られたラテックスに熱
安定剤として2,6-ジ-第三ブチル-4-クレゾール
（B.H.T）1.0部を添加し、0.2%硫酸水溶液

前記実施例1に記載の手法を繰返した。但し、本例の場
合、前記工程（4）で示される小粒径ゴムラテックス
（A-1）と大粒径ゴムラテックス（A-2）との混合
比を、第1表の本発明例A、B、Dの欄に示す通りに変
更した。各成形品の物性測定結果を、それぞれ第1表の
本発明例A、B、Dの欄に示す。

【0030】比較例1（比較例A、B、C及びD）

前記実施例1に記載の手法を繰返した。但し、本例の場
合、前記工程（4）で示される小粒径ゴムラテックス
（A-1）と大粒径ゴムラテックス（A-2）との混合

比を、第1表の比較例A、B、C、Dの欄に示す通りに変更した。各成形品の物性を測定した結果を第1表の比較例A～Dの欄に示す。比較例Dではシンジオタクチック*

*クボリスチレンのみで測定した。

【0031】

【表1】

	本 発 明 例				比 較 例			
	A	B	C	D	A	B	C	D
A-1 重量比 (%)	0	10	20	30	50	80	100	0
A-2 重量比 (%)	100	90	80	70	50	20	0	0
光散乱法による 0.3 μ m 以上の ゴムの重量比 (%)	90	80	71	65	45	16	0	ゴム なし
アイゾッドインパクト ($\text{Kg cm} / \text{cm}^2$)	12.1	11.0	10.5	8.2	3.8	2.9	2.3	1.8
ビッカート軟化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	193	196	196	195	194	195	198	>200

【0032】実施例3 (本発明例E～I)

前記実施例1に記載の手法を繰り返した。但し、本例の場合、前記実施例1の工程(2)の肥大化用ラテックス(B)の合成において、エチルアクリレートとメタクリル酸の重量比を、第2表の本発明例E、F、G、H、Iの欄に示す通りに変更した。各成形品の物性測定結果を表2の本発明例E～Iの欄に示す。

【0033】比較例2 (比較例E～H)

前記実施例1に記載の手法を繰り返した。但し、本例の※

※場合、前記工程(2)の肥大化用高分子ラテックス(B)の合成において、エチルアクリレートとメタクリル酸の重量比を、第2表の比較例E、F、G、Hの欄に示す通りに変更した。各成形品の物性測定結果を表2の本発明例E～Hの欄に示す。比較例Hではシンジオタクチックポリスチレンのみで測定を行なった。

【0034】

【表2】

	本 発 明 例					比 較 例			
	E	F	G	H	I	E	F	G	H
ラテックス(B)中の エチルアクリレート量(部)	85	82	80	78	75	90	95	100	—
ラテックス(B)中の メタクリル酸量(部)	15	18	20	22	25	10	5	0	—
肥大化ラテックスの 平均粒子径(μ m)	0.35	0.42	0.50	0.58	0.62	0.28	0.15	0.08	ゴム なし
アイゾッド インパクト ($\text{Kg cm} / \text{cm}^2$)	8.5	10.1	10.8	11.5	12.0	3.0	2.5	2.1	1.8
ビッカート 軟化温度($^{\circ}\text{C}$)	197	198	196	195	198	197	198	198	>200

【0035】実施例4 (本発明例J～M)

クスの製造

(1) ブタジエン-スチレン共重合体(A-4) ラテックスの製造
1, 3-ブタジエン

75 部

9	10
スチレン	25 部
ジビニルベンゼン	1 部
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド	0.2 部
ピロリン酸ソーダ	0.5 部
硫酸第1鉄	0.01 部
テキストロース	1.0 部
オレイン酸カリウム	2.0 部
水	200 部

上記成分を耐圧オートクレーブ中にて50℃で重合を行なった。8時間で重合は完成し、得られたゴムの平均粒子径は0.08μmであった。

【0036】(2) 上記ゴムラテックス(A-4)を、前記実施例1の工程(2)の肥大化用ラテックス(B)を用いて肥大化し、前記実施例1の工程(3)と同様にして肥大化ラテックス(A-5:平均粒子径0.53μm)を得た。引き続いて、前記実施例1の工程(4)～(6)に記載の手法を繰り返した。前記ブタジエンスチレンゴムラテックス(A-4)及び肥大化ラテックス(A-5)を、第3表の本発明例J、K、L、Mの欄に示す重量比で用いた熱可塑性樹脂組成物の成形品の機械*20

*的性質及び熱的性質を測定した。その結果を第3表の本発明例J～Mの欄に示す。

【0037】比較例3(比較例I～K)

前記実施例4に記載の手法を繰り返した。但し、本例の場合、前記ブタジエンスチレンゴムラテックス(A-4)及び肥大化ラテックス(A-5)の重量比を、第3表の比較例I、J、Kの欄に示す重量比に変更した。各成形品の機械的性質及び熱的性質の測定結果を第3表の比較例I～Kの欄に示す。

【0038】

【表3】

	本 発 明 例				比 較 例		
	J	K	L	M	I	J	K
A-4 重量比(%)	0	10	20	30	50	80	100
A-5 重量比(%)	100	90	80	70	50	20	0
光散乱法による 0.3μm以上の ゴムの重量比(%)	93	85	72	62	46	18	0
アイゾッドインパクト (Kgcm/cm ²)	11.5	10.7	9.4	7.6	3.9	2.8	2.1
ピッカート軟化温度 (℃)	194	195	195	194	195	196	195

【0039】実施例5(本発明例N～Q)

前記実施例1に記載の手法を繰り返した。但し、本例の場合、前記実施例1の工程(4)で得られた混合ゴムラテックス(A-3)を固形分として60部、還元剤としてロンガリットを0.15部仕込み、内温を70℃に保った。CHP0.15部加えた、第4表の本発明例欄N、O、P、Qに示す割合のメタクリル酸メチル、スチレン及びアクリロニトリルの混合液を2時間で連続滴下し、更に2時間保持して重合を終了さ、得られたラテックスに熱安定剤としてB. H. Tを1.0部添加し、乾燥してグラフト共重合体を得た。各熱可塑性樹脂組成物

の成形品の機械的性質を第4表の本発明例N～Qの欄に示す。

【0040】比較例L～O: 前記実施例5に記載の手法を繰り返した。但し、本例の場合、メタクリル酸メチルとスチレン及びアクリロニトリルの重量比を第4表の比較例欄L、M、N、Oに示す割合に変更した。得られた各熱可塑性樹脂組成物の成形品の機械的性質を下記の第4表の比較例L～Oの欄に示す。

【0041】

【表4】

	本 発 明 例				比 較 例			
	N	O	P	Q	L	M	N	O
メタクリル酸メチル量 (重量%)	10	15	20	12	25	30	40	5
スチレン量 (重量%)	30	25	20	20	15	10	0	10
アクリロニトリル量 (重量比%)	0	0	0	8	0	0	0	25
アイソッドインパクト ($\text{K g c m} / \text{c m}^2$)	11.7	11.3	11.4	11.0	7.6	5.8	2.7	2.8
ビッカート軟化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	195	196	196	195	199	198	199	199

【0042】実施例6（本発明例R～U）：前記実施例1に記載の手法を繰り返した。但し、本例の場合、前記実施例1の（4）で得られた混合ゴムラテックス（A-3）の使用量を重量比（固形分）で、第5表の本発明例欄R、S、T、Uに示すように変更し、それに応じて前記実施例1の工程（5）におけるグラフト処方の重量比を変更した。得られた熱可塑性樹脂組成物の成形品の機械的性質及び目視による表面外観を測定した。その結果を第5表の本発明例R～Uの欄に示す。

*【0043】比較例4（比較例P及びQ）

前記実施例6に記載の手法を繰り返した。但し、本例の場合、固形分としての混合ゴムラテックス量を第5表の比較例欄P、Qに示す通りに変更した。得られた熱可塑性樹脂組成物の成形品の機械的性質及び目視による表面外観を測定した。その結果を第5表の比較例P及びQの欄に示す。

【0044】

【表5】

	本 発 明 例				比 較 例	
	R	S	T	U	P	Q
ゴム成分型分として (%)	40	50	60	70	30	90
アイソッドインパクト ($\text{K g c m} / \text{c m}^2$)	8.3	9.2	11.1	13.0	6.0	11.0
表 面 外 観	○	○	○	○	○	×

【0045】

【発明の効果】本発明は、シンジオタクチックポリスチレン系樹脂の耐衝撃性改質剤として配合する、ジエン系ゴム重合体ラテックスとアクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体及び共重合可能なビニル系単量体とのグラフト共重合体として、重量平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上のジエン系ゴム重合体ラテックスを50重量%以上含むジ

エン系ゴム重合体ラテックスの存在下で共重合させたグラフト共重合体を用いたので、シンジオタクチックポリスチレンの耐衝撃性を著しく向上させることができる。したがって、本発明の組成物は、優れた耐熱性と共に優れた耐衝撃性を有し、またその成形品の表面外観も優れている。